

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜を、前記基板上に  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$ （ただし、 $m, n$  は  $m \geq 5, n \geq 4$  であるような整数）を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱履歴を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成することを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 2】 前記液体状の水素化珪素を塗布する際の、前記基板の温度を室温以上とすることを特徴とする請求項 1 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 3】 前記シリコン薄膜を形成する際の昇温過程における到達温度を  $550^\circ\text{C}$  未満とし、前記シリコン薄膜としてアモルファスシリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 4】 前記シリコン薄膜を形成する際の昇温過程における到達温度を  $550^\circ\text{C}$  以上とし、前記シリコン薄膜として多結晶シリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 5】 基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜を、前記基板上に  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$ （ただし、 $m, n$  は  $m \geq 5, n \geq 4$  であるような整数）を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、原子状の水素を基板上に導入しながら昇温過程を含む熱履歴を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成することを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 6】 前記シリコン薄膜を形成する際の液体状の水素化珪素を塗布する際の、前記基板の温度を室温以上とすることを特徴とする請求項 5 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 7】 前記シリコン薄膜を形成する際の昇温過程における到達温度を  $550^\circ\text{C}$  未満とし、前記シリコン薄膜としてアモルファスシリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項 5 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 8】 前記シリコン薄膜を形成する際の昇温過程における到達温度を  $550^\circ\text{C}$  以上とし、前記シリコン薄膜として多結晶シリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項 5 に記載した薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 9】 前記原子状の水素は、水素ガスのマイクロ波放電により、あるいは水素ガスへの紫外線の照射により、あるいは水素ガスと加熱した金属表面との接触により生成されることを特徴とする請求項 5 に記載した薄

膜トランジスタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクティブマトリックス型液晶表示装置を構成するための電界効果型の薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：以下、「TFT」と略称する。）の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、TFTのチャネル半導体膜として用いられるシリコン薄膜としてアモルファスシリコン（以下「a-Si」という）膜や多結晶シリコン（以下「poly-Si」という）膜などがあるが、これらの形成方法としては、水素化珪素ガスを用いた熱CVD（Chemical Vapor Deposition）法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般にはa-Si膜ではプラズマCVD法（Spear, W.E.ら：Solid State Comm., 17 巻（1975 年）第1193頁参照）、poly-Si膜では熱CVD法（Kern, W.ら：J. Vac. Sci. Technol., 14 (5) 巻（1977 年）第1082頁参照）あるいはa-Si膜を熱アニールまたはレーザーアニールにより多結晶化する方法が広く用いられ、TFTにおけるチャネル半導体膜として用いられるシリコン薄膜形成法として利用されている。

【0003】 また、高次の水素化珪素を用いたCVD法としては、高次水素化珪素ガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法（特公平4-62073号公報参照）、環状水素化珪素ガスを熱分解する方法（特公平5-469号公報参照）、分岐水素化珪素を用いる方法（特開昭60-26665号公報参照）、トリシラン以上の高次の水素化珪素ガスを  $480^\circ\text{C}$  以下で熱CVDを行なう方法（特公平5-56852号公報参照）等が提案されている。そして、液体状の水素化珪素を用いる例としては、ガス状の原料を冷却した基板上に液化化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素（H）と反応させてシリコン系の薄膜を堆積させる方法（特開平1-296611号公報参照）が知られている。原子状の水素は、一般には水素ガス（ $\text{H}_2$  ガス）をマイクロ波放電等の方法により分解して得ることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来のCVD法を用いてTFTを製造する場合には、以下のような問題点がある。①気相反応を用いるため気相で粒子が発生し装置の汚染、デバイスの歩留まり低下等の問題を生じる。②膜形成速度が小さくスループットが低い。またプラズマCVD法においては③高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要となる。④高価な高真空装置が必要である。⑤得られたTFTにゲート電圧を印加した時のオン電流の変動や、ゲート電圧を長時間印加した後のしきい値電圧の変動やオン電流の劣化等のデバイス上の問題点がある。

【0005】また、上記従来の液体状水素化珪素を用いるシリコン薄膜形成法には、以下のような問題点がある。①原料の気化と冷却を続けて行なうため塗布法と比較して気化や冷却のための複雑で高価な装置が必要であり、また膜厚の制御も困難である。②塗布膜への成膜エネルギーが原子状の水素からのみ与えられるため膜形成速度が遅く、さらにTFT用としての所定の特性を持つシリコン薄膜を得るためには加熱アニールが必要でありスループットが悪い、という問題点がある。本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、容易かつ確実にシリコン薄膜を形成しうる薄膜トランジスタの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本願の第1の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法は、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜を、前記基板上に $Si, H_{1/2}, \dots$ あるいは $Si, H_1$ 、(ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱履歴を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成するように構成される。

【0007】上記本願の第1の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記液体状の水素化珪素を塗布する際の、前記基板の温度を室温以上とするように構成してもよい。また、上記本願の第1の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記昇温過程における到達温度を $550^{\circ}C$ 未満とし、前記シリコン薄膜としてアモルファスシリコン薄膜を形成するように構成してもよい。また、上記本願の第1の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記昇温過程における到達温度を $550^{\circ}C$ 以上とし、前記シリコン薄膜として多結晶シリコン薄膜を形成するように構成してもよい。

【0008】また、本願の第2の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法は、基板、ゲート電極、ゲート絶縁膜、チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜、ソース電極、及びドレイン電極を有して構成される薄膜トランジスタの製造方法において、前記チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜を、前記基板上に $Si, H_{1/2}, \dots$ あるいは $Si, H_1$ 、(ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、原子状の水素を基板上に導入しながら昇温過程を含む熱履歴を経させ、塗布膜内で分解反応させることにより形成するように構成される。

【0009】上記本願の第2の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記液体状の水素化珪素を塗布する際の、前記基板の温度を室温以上とするように構成してもよい。また、上記本願の第2の発明に係る薄膜

トランジスタの製造方法において、前記昇温過程における到達温度を $550^{\circ}C$ 未満とし、前記シリコン薄膜としてアモルファスシリコン薄膜を形成するように構成してもよい。

【0010】また、上記本願の第2の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記昇温過程における到達温度を $550^{\circ}C$ 以上とし、前記シリコン薄膜として多結晶シリコン薄膜を形成するように構成してもよい。上記本願の第2の発明に係る薄膜トランジスタの製造方法において、前記原子状の水素が、水素ガスのマイクロ波放電により、あるいは水素ガスへの紫外線の照射により、あるいは水素ガスと加熱した金属表面との接触により生成されるように構成してもよい。

【0011】

【作用】上記構成を有する本願の第1の発明によれば、TFTに用いる基板上に $Si, H_{1/2}, \dots$ あるいは $Si, H_1$ 、(ただし、 $m, n$ は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱履歴を経させ、この熱エネルギーにより塗布膜内で上記水素化珪素を分解反応させることにより、基板上にTFT材料としての特性を有するシリコン薄膜を形成することができる。

【0012】また、上記構成を有する本願の第2の発明によれば、塗布した液体状の水素化珪素を昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素を基板上に導入することにより、得られるTFTの特性をさらに優れたものとすることができる。この本願第2の発明の場合においても、原料の水素化珪素の分解は熱エネルギーによって行なわれ、原子状の水素の導入は得られるシリコン薄膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる他の従来の方法とは本質的に異なる。したがって、TFT製造におけるシリコン薄膜の形成方法として一定温度に加熱保持された基板上への気相からの堆積方法を用いる従来のCVD法等と比較して、容易かつ確実にシリコン薄膜を形成しうる薄膜トランジスタの製造方法を提供することができる。

【0013】

【実施例】以下、図面に基づき本発明の実施例を説明する。図1は本発明の第1実施例である薄膜トランジスタ製造装置(以下、「TFT製造装置」と略称する。)の構成を示す図である。図1に示す第1実施例の装置は、後述する原子状の水素を利用する方法を採用せずに熱分解によりシリコン薄膜を形成する製造方法を実施するための装置である。

【0014】図に示すように、このTFT製造装置100は、液塗布室101と、シリコン薄膜形成室102を備えており、これらは基板105を搬送可能な搬送路103と搬送路103を開閉可能なゲートバルブ103G

により接続されている。上記の液塗布室 1 0 1 には、上記の基板 1 0 5 を載置し回転させながら水素化珪素液を塗布するためのスピナー 1 0 4 が設置されている。スピナー 1 0 4 は、回転軸 1 0 4 A により回転駆動可能のように構成されている。また、液塗布室 1 0 1 には、室内に水素化珪素液を送る水素化珪素液パイプ 1 0 7 と、開閉により液供給量の調節を行うための水素化珪素液調節バルブ 1 0 7 V と、水素化珪素液量計 1 0 7 M からなる水素化珪素導入系が設けられるほか、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 1 0 8 と開閉によりガス供給量の調節を行なうための不活性ガス調節バルブ 1 0 8 V と、不活性ガス流量計 1 0 8 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 1 1 0 と排気バルブ 1 1 0 V からなる排気系が設けられている。

【 0 0 1 5 】 また、シリコン薄膜形成室 1 0 2 には、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 1 0 9 と、開閉によりガス供給量の調節を行うための不活性ガス調節バルブ 1 0 9 V と、不活性ガス流量計 1 0 9 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 1 1 1 と排気バルブ 1 1 1 V からなる排気系が設けられている。また、シリコン薄膜形成室 1 0 2 には、上記基板 1 0 5 を載置するための基板台 1 0 6 が設けられている。

【 0 0 1 6 】 次に、上記の T F T 製造装置 1 0 0 における T F T の製造方法について説明する。まず、上記基板 1 0 5 をスピナー 1 0 4 上に固定し、上記の不活性ガスパイプ 1 0 8 と排気パイプ 1 1 0 とを併用して液塗布室 1 0 1 内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液量計 1 0 7 M により監視しながら所定量の水素化珪素液を直下の基板 1 0 5 上に滴下する。その後、スピナー 1 0 4 を所定の回転数、および所定時間回転させ、基板 1 0 5 表面に所定の水素化珪素塗布膜を形成する。

【 0 0 1 7 】 次に、不活性ガスパイプ 1 0 9 と排気パイプ 1 1 1 とを併用してシリコン薄膜形成室 1 0 2 内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液が塗布された上記基板 1 0 5 は、上記の搬送路 1 0 3 とゲートバルブ 1 0 3 G を通ってシリコン薄膜形成室 1 0 2 内へ搬送され、基板台 1 0 6 上に載置され保持される。基板台 1 0 6 にはヒーター等の図示しない加熱手段が設けられており、基板 1 0 5 はその後所定の基板温度に到達するまで昇温され保持される。所定の基板温度に到達した後は、上記の加熱手段による加熱を停止し、基板 1 0 5 は室温付近にまで降温される。その後、基板 1 0 5 はシリコン薄膜形成室 1 0 2 から取り出されるか、あるいは、次の処理工程等へと搬送されるが、その前に、上記の不活性ガスパイプ 1 0 9 と排気パイプ 1 1 1 とを併用し、シリコン薄膜形成室 1 0 2 内に残留している水素化珪素等の未反応の原料を排出しつつ室内を不活性ガスで置換する。上記のような工程により、基板 1 0 5 上に液体状の水素化珪素を塗布した後、加熱手段により昇温

し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応をさせ、基板 1 0 5 上に T F T 材料としての特性を満足するシリコン薄膜を形成することができる。

【 0 0 1 8 】 次に本発明の第 2 実施例について説明する。図 2 は本発明の第 2 実施例である T F T 製造装置の構成を示す図である。図 2 に示す第 2 実施例の装置は、上記の第 1 実施例とは異なり、塗布された水素化珪素の熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する方法を採用するものであり、特に、原子状の水素を水素ガスのマイクロ波放電により得る方法を採用し、かつ熱分解によりシリコン薄膜を形成する製造方法を実施するための装置である。図に示すように、この T F T 製造装置 2 0 0 は、液塗布室 2 0 1 と、シリコン薄膜形成室 2 0 2 を備えており、これらは基板 2 0 5 を搬送可能な搬送路 2 0 3 と搬送路 2 0 3 を開閉可能なゲートバルブ 2 0 3 G により接続されている。また、シリコン薄膜形成室 2 0 2 には、原子状水素生成管 2 1 3 が接続されている。

【 0 0 1 9 】 上記の液塗布室 2 0 1 には、上記の基板 2 0 5 を載置し回転させながら水素化珪素液を塗布するためのスピナー 2 0 4 が設置されている。スピナー 2 0 4 は、回転軸 2 0 4 A により回転駆動可能のように構成されている。また、液塗布室 2 0 1 には、室内に水素化珪素液を送る水素化珪素液パイプ 2 0 7 と、開閉により液供給量の調節を行うための水素化珪素液調節バルブ 2 0 7 V と、水素化珪素液量計 2 0 7 M からなる水素化珪素導入系が設けられるほか、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 2 0 8 と開閉によりガス供給量の調節を行なうための不活性ガス調節バルブ 2 0 8 V と、不活性ガス流量計 2 0 8 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 2 1 0 と排気バルブ 2 1 0 V からなる排気系が設けられている。

【 0 0 2 0 】 また、シリコン薄膜形成室 2 0 2 には、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 2 0 9 と、開閉によりガス供給量の調節を行うための不活性ガス調節バルブ 2 0 9 V と、不活性ガス流量計 2 0 9 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 2 1 1 と排気バルブ 2 1 1 V からなる排気系が設けられている。そして、上記の原子状水素生成管 2 1 3 には、生成管内に水素ガスを送る水素ガスパイプ 2 1 2 と、開閉により水素ガス供給量の調節を行うための水素ガス調節バルブ 2 1 2 V と、水素ガス流量計 2 1 2 M からなる水素ガス導入系が接続され、原子状水素生成管 2 1 3 内に導入された水素ガスを原子状水素化するためのマイクロ波発生装置 2 1 4 が設けられている。また、シリコン薄膜形成室 2 0 2 には、上記基板 2 0 5 を載置するための基板台 2 0 6 が設けられている。

【 0 0 2 1 】 次に、上記の T F T 製造装置 2 0 0 における T F T の製造方法について説明する。まず、上記基板 2 0 5 をスピナー 2 0 4 上に固定し、上記の不活性ガスパイプ 2 0 8 と排気パイプ 2 1 0 とを併用して液塗布室

201内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液量計207Mにより監視しながら所定量の水素化珪素液を直下の基板205上に滴下する。その後、スピナー204を所定の回転数、および所定時間回転させ、基板205表面に所定の水素化珪素塗布膜を形成する。

【0022】次に、不活性ガスパイプ209と排気パイプ211とを併用してシリコン薄膜形成室202内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液が塗布された上記基板205は、上記の搬送路203とゲートバルブ203Gを通してシリコン薄膜形成室202内へ搬送され、基板台206上に載置され保持される。基板台206にはヒーター等の図示しない加熱手段が設けられており、基板205はその後所定の基板温度に到達するまで昇温され保持される。第2実施例においては、上記第1実施例と異なり、この際同時に上記の水素ガス導入系から水素ガスが原子状水素生成管213内に導入され、この水素ガスはマイクロ波発生装置214によりマイクロ波エネルギーを付与されて放電し、原子状の水素を発生させる。このようにして発生した原子状の水素は、シリコン薄膜形成室202内の基板205上に導入される。

【0023】上記のようにして所定の基板温度に到達した後は、上記の加熱手段による加熱を停止し、基板205は室温付近にまで降温される。その後、基板205はシリコン薄膜形成室202から取り出されるか、あるいは、次の処理工程等へと搬送されるが、その前に、上記の不活性ガスパイプ209と排気パイプ211とを併用し、シリコン薄膜形成室202内に残留している水素化珪素等の未反応の原料を排出しつつ室内を不活性ガスで置換する。上記のような工程により、基板205上に液体状の水素化珪素を塗布した後、原子状の水素を基板上に導入しながら昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応をさせ、基板205上にTFT材料としての特性を満足するシリコン薄膜を形成することができる。

【0024】次に本発明の第3実施例について説明する。図3は本発明の第3実施例であるTFT製造装置の構成を示す図である。図3に示す第3実施例の装置は、上記の第1実施例とは異なり、塗布された水素化珪素の熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する方法を採用するものであり、特に、原子状の水素を水素ガスに紫外線を照射することにより得る方法を採用し、かつ熱分解によりシリコン薄膜を形成する製造方法を実施するための装置である。図に示すように、このTFT製造装置300は、液塗布室301と、シリコン薄膜形成室302を備えており、これらは基板305を搬送可能な搬送路303と搬送路303を開閉可能なゲートバルブ303Gにより接続されている。また、シリコン薄膜形成室302には、原子状水素生成室313が接続されてい

る。

【0025】上記の液塗布室301には、上記の基板305を載置し回転させながら水素化珪素液を塗布するためのスピナー304が設置されている。スピナー304は、回転軸304Aにより回転駆動可能のように構成されている。また、液塗布室301には、室内に水素化珪素液を送る水素化珪素液パイプ307と、開閉により液供給量の調節を行うための水素化珪素液調節バルブ307Vと、水素化珪素液量計307Mからなる水素化珪素導入系が設けられるほか、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ308と開閉によりガス供給量の調節を行なうための不活性ガス調節バルブ308Vと、不活性ガス流量計308Mからなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ310と排気バルブ310Vからなる排気系が設けられている。

【0026】また、シリコン薄膜形成室302には、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ309と、開閉によりガス供給量の調節を行うための不活性ガス調節バルブ309Vと、不活性ガス流量計309Mからなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ311と排気バルブ311Vからなる排気系が設けられている。そして、上記の原子状水素生成室313には、生成室内に水素ガスを送る第1水素ガスパイプ319および320と、開閉により水素ガス供給量の調節を行うための第1水素ガス調節バルブ319Vおよび320Vと、第1水素ガス流量計319Mと、水銀溜315と、ヒーター316とからなる第1水素ガス導入系が接続されるとともに、上記原子状水素生成室313内に水素ガスを送る第2水素ガスパイプ318と、開閉により水素ガス供給量の調節を行うための第2水素ガス調節バルブ318Vと、第2水素ガス流量計318Mとからなる第2水素ガス導入系が接続され、原子状水素生成室313内に導入された水素ガスを原子状水素化するための紫外線ランプ312および合成石英板314が設けられている。また、シリコン薄膜形成室302には、上記基板305を載置するための基板台306が設けられている。

【0027】次に、上記のTFT製造装置300におけるTFTの製造方法について説明する。まず、上記基板305をスピナー304上に固定し、上記の不活性ガスパイプ308と排気パイプ310とを併用して液塗布室301内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液量計307Mにより監視しながら所定量の水素化珪素液を直下の基板305上に滴下する。その後、スピナー304を所定の回転数、および所定時間回転させ、基板305表面に所定の水素化珪素塗布膜を形成する。

【0028】次に、不活性ガスパイプ309と排気パイプ311とを併用してシリコン薄膜形成室302内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液が塗布された上記基板305は、上記の搬送路303とゲ

10

20

30

40

50

トバルブ 3 0 3 G を通ってシリコン薄膜形成室 3 0 2 内へ搬送され、基板台 3 0 6 上に載置され保持される。基板台 3 0 6 にはヒーター等の図示しない加熱手段が設けられており、基板 3 0 5 はその後所定の基板温度に到達するまで昇温され保持される。第 3 実施例においては、この際同時に上記の第 1 水素ガス導入系の第 1 水素ガスパイプ 3 1 9 から水素ガスが水銀溜 3 1 5 内へ導入され、水銀溜 3 1 5 内に貯留されている水銀 3 1 6 がヒーター 3 1 7 により加熱されて発生した水銀微量蒸気分と混合され、第 1 水素ガスパイプ 3 2 0 を経て原子状水素生成室 3 1 3 内に導入される。この水素ガスは紫外線ランプ 3 1 2 から合成石英板 3 1 4 を通して照射される紫外線により紫外線エネルギーが付与され光化学反応により励起分解され、原子状の水素を発生させる。このようにして発生した原子状の水素は、シリコン薄膜形成室 3 0 2 内の基板 3 0 5 上に導入される。

【0029】上記のように微量の水銀蒸気を混合させると、原子状の水素を効率良く得ることができ、一般に「水銀増感法」と呼ばれている。水銀蒸気分量は、水銀溜 3 1 5 の外側に設置されたヒーター 3 1 7 によって制御される。また、上記の第 1 水素ガス導入系の水素ガスの濃度は、上記の第 1 水素ガスパイプ 3 2 0 に合流する第 2 水素ガス導入系から導入される水素ガスによって希釈するようにしてもよいし、水銀溜を経由させずに第 2 水素ガス導入系から直接に水素ガスを原子状水素生成室 3 1 3 へ導入してもよい。

【0030】上記のようにして所定の基板温度に到達した後は、上記の加熱手段による加熱を停止し、基板 3 0 5 は室温付近にまで降温される。その後、基板 3 0 5 はシリコン薄膜形成室 3 0 2 から取り出されるか、あるいは、次の処理工程等へと搬送されるが、その前に、上記の不活性ガスパイプ 3 0 9 と排気パイプ 3 1 1 とを併用し、シリコン薄膜形成室 3 0 2 内に残留している水素化珪素等の未反応の原料を排出しつつ室内を不活性ガスで置換する。上記のような工程により、基板 3 0 5 上に液体状の水素化珪素を塗布した後、原子状の水素を基板上に導入しながら昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応をさせ、基板 3 0 5 上に TFT 材料としての特性を満足するシリコン薄膜を形成することができる。

【0031】次に本発明の第 4 実施例について説明する。図 4 は本発明の第 4 実施例である TFT 製造装置の構成を示す図である。図 4 に示す第 4 実施例の装置は、塗布された水素化珪素の熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する方法を採用するものであり、特に、水素ガスとタングステンフィラメントを加熱した表面との接触により原子状の水素を得る方法を採用し、かつ熱分解によりシリコン薄膜を形成する製造方法を実施するための装置である。図に示すように、この TFT 製造装置 4 0 0 は、液塗布室 4 0 1 と、シリコン薄膜形成室 4 0 2

を備えており、これらは基板 4 0 5 を搬送可能な搬送路 4 0 3 と搬送路 4 0 3 を開閉可能なゲートバルブ 4 0 3 G により接続されている。また、シリコン薄膜形成室 4 0 2 には、原子状水素生成管 4 1 3 が接続されている。

【0032】上記の液塗布室 4 0 1 には、上記の基板 4 0 5 を載置し回転させながら水素化珪素液を塗布するためのスピナー 4 0 4 が設置されている。スピナー 4 0 4 は、回転軸 4 0 4 A により回転駆動可能なように構成されている。また、液塗布室 4 0 1 には、室内に水素化珪素液を送る水素化珪素液パイプ 4 0 7 と、開閉により液供給量の調節を行うための水素化珪素液調節バルブ 4 0 7 V と、水素化珪素液量計 4 0 7 M からなる水素化珪素導入系が設けられるほか、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 4 0 8 と開閉によりガス供給量の調節を行なうための不活性ガス調節バルブ 4 0 8 V と、不活性ガス流量計 4 0 8 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 4 1 0 と排気バルブ 4 1 0 V からなる排気系が設けられている。

【0033】また、シリコン薄膜形成室 4 0 2 には、室内に不活性ガスを送る不活性ガスパイプ 4 0 9 と、開閉によりガス供給量の調節を行うための不活性ガス調節バルブ 4 0 9 V と、不活性ガス流量計 4 0 9 M からなる不活性ガス導入系が設けられ、さらに排気パイプ 4 1 1 と排気バルブ 4 1 1 V からなる排気系が設けられている。そして、上記の原子状水素生成室 4 1 3 には、生成室内に水素ガスを送る水素ガスパイプ 4 1 2 と、開閉により水素ガス供給量の調節を行うための水素ガス調節バルブ 4 1 2 V と、水素ガス流量計 4 1 2 M からなる水素ガス導入系が接続され、原子状水素生成管 4 1 3 内に導入された水素ガスを原子状水素化するためのタングステンフィラメント 4 1 4 が設けられている。また、シリコン薄膜形成室 4 0 2 には、上記基板 4 0 5 を載置するための基板台 4 0 6 が設けられている。

【0034】次に、上記の TFT 製造装置 4 0 0 における TFT の製造方法について説明する。まず、上記基板 4 0 5 をスピナー 4 0 4 上に固定し、上記の不活性ガスパイプ 4 0 8 と排気パイプ 4 1 0 とを併用して液塗布室 4 0 1 内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液量計 4 0 7 M により監視しながら所定量の水素化珪素液を直下の基板 4 0 5 上に滴下する。その後、スピナー 4 0 4 を所定の回転数、および所定時間回転させ、基板 4 0 5 表面に所定の水素化珪素塗布膜を形成する。

【0035】次に、不活性ガスパイプ 4 0 9 と排気パイプ 4 1 1 とを併用してシリコン薄膜形成室 4 0 2 内の空気を不活性ガスで置換する。その後、水素化珪素液が塗布された上記基板 4 0 5 は、上記の搬送路 4 0 3 とゲートバルブ 4 0 3 G を通ってシリコン薄膜形成室 4 0 2 内へ搬送され、基板台 4 0 6 上に載置され保持される。基板台 4 0 6 にはヒーター等の図示しない加熱手段が設け

られており、基板 4 0 5 はその後所定の基板温度に到達するまで昇温され保持される。この第 4 実施例においては、この際同時に上記の水素ガス導入系から水素ガスが原子状水素生成管 4 1 3 内に導入され、この水素ガスは通電等によって加熱されたタングステンフィラメント 4 1 4 の表面と接触して分解し、原子状の水素を発生させる。このようにして発生した原子状の水素は、シリコン薄膜形成室 4 0 2 内の基板 4 0 5 上に導入される。上記において、タングステンフィラメントには限定されず、フィラメント状のコイルであれば他の金属製のものでもよい。

【0036】上記のようにして所定の基板温度に到達した後は、上記の加熱手段による加熱を停止し、基板 4 0 5 は室温付近にまで降温される。その後、基板 4 0 5 はシリコン薄膜形成室 4 0 2 から取り出されるか、あるいは、次の処理工程等へと搬送されるが、その前に、上記の不活性ガスパイプ 4 0 9 と排気パイプ 4 1 1 とを併用し、シリコン薄膜形成室 4 0 2 内に残留している水素化珪素等の未反応の原料を排出しつつ室内を不活性ガスで置換する。上記のような工程により、基板 4 0 5 上に液体状の水素化珪素を塗布した後、原子状の水素を基板上に導入しながら昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応をさせ、基板 4 0 5 上に TFT 材料としての特性を満足するシリコン薄膜を形成することができる。

【0037】上記の第 2 実施例ないし第 4 実施例の方法によれば、塗布した液体状の水素化珪素を、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素を基板上に導入することにより、得られる TFT の特性を第 1 実施例の方法により形成されたものよりもさらに優れたものとすることができる。この第 2 実施例ないし第 4 実施例の方法においても、原料の水素化珪素の分解は熱エネルギーによって行われ、原子状の水素の導入は得られるシリコン薄膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる他の従来の方法とは本質的に異なる。

【0038】次に、上記各実施例により得られる TFT の構造例について図を参照しつつ説明する。図 5 は、逆スタガー型の TFT 1 0 を示したものであり、ガラス基板等の絶縁基板 1 1 上に、ゲート電極 1 2 として高ドーブの  $\text{poly-Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$  等の半導体や金属の膜を蒸着法やスパッタリング法等により形成し、その上にゲート絶縁膜 1 3 として窒化シリコン薄膜、酸化シリコン薄膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜等を CVD 法、プラズマ CVD 法、熱酸化法、陽極酸化法等により形成する。このゲート絶縁膜 1 3 の上に、上記各実施例に示す液体状態の水素化珪素の熱分解法によるシリコン薄膜 1 4 を形成する。そして、次に、金属膜、あるいは  $n^+$  シリコン薄膜と金属膜の二重構造膜などに

よるソース電極 1 5 とドレイン電極 1 6 とを形成する。上記各膜のパターニングはフォトリソグラフィ等により行なう。

【0039】図 6 に示すものは、スタガー型の TFT 2 0 であり、上記図 1 の場合と同様に、ガラス基板等の絶縁基板 2 1 上に、上記各実施例に示す液体状態の水素化珪素の熱分解法によるシリコン薄膜 2 4 を形成する。次に、このシリコン薄膜 2 4 の上に、金属膜、あるいは  $n^+$  シリコン薄膜と金属膜の二重構造膜などによるソース電極 2 5 とドレイン電極 2 6 とを形成する。そして、これらの上に、ゲート絶縁膜 2 3 として窒化シリコン薄膜、酸化シリコン薄膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜等を CVD 法、プラズマ CVD 法、熱酸化法、陽極酸化法等により形成し、このゲート絶縁膜 2 3 上にゲート電極 2 2 として高ドーブの  $\text{poly-Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$  等の半導体や金属の膜を蒸着法やスパッタリング法等により形成する。上記各膜のパターニングもフォトリソグラフィ等により行なう。

【0040】図 7 は、コプレーナ型 TFT 3 0 を示したものであり、各層は図 5 に示す逆スタガー型 TFT 1 0 とほぼ同様にして形成するが、一般にソース電極 3 5 としては金属膜が、ドレイン電極 3 6 としては画素電極として ITO 膜が用いられる。また、上記図 5 に示す逆スタガー型 TFT 1 0 とは異なり、ソース電極 3 5 とドレイン電極 3 6 の下には高ドーブの  $\text{poly-Si}$  等によるソース膜 3 7 とドレイン膜 3 8 が形成される。この型は  $\text{poly-Si TFT}$  で利用される場合が多い。

【0041】図 8 は、低抵抗シリコン基板 4 2 がゲート電極を兼ねた構造の TFT 4 0 を示したもので、ゲート絶縁膜 4 3 は低抵抗シリコン基板の表面熱酸化等により形成される。この型の TFT は TFT 材料としてのシリコン薄膜の評価用として用いられる場合が多い。上記の各形式の TFT において、チャネル半導体膜としてのシリコン薄膜 1 4、2 4、3 4、4 4 については、上記第 1 実施例ないし第 4 実施例において説明したシリコン薄膜形成方法によって形成される。

【0042】次に、上記の各実施例において、TFT のシリコン薄膜を形成するための出発物質に用いる液体状の水素化珪素について説明する。水素化珪素とは、一般式  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$  で表されるものである。ただし、上記における  $m$ 、 $n$  は  $m \geq 3$ 、 $n \geq 4$  であるような整数である。具体的には、一般式  $\text{Si}_m\text{H}_n$  で表されるものとしては、トリシラン ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ )、ノーマルテトラシラン ( $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ )、イソテトラシラン ( $\text{iso-Si}_4\text{H}_{10}$ )、ノーマルペンタシラン ( $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ )、イソペンタシラン ( $\text{iso-Si}_5\text{H}_{12}$ )、ネオペンタシラン ( $\text{neo-Si}_5\text{H}_{12}$ )、ノーマルペンタシラン ( $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ )、ノーマルヘプタシラン ( $n\text{-Si}_7\text{H}_{18}$ )、ノーマルオクタシラン ( $n\text{-Si}_8\text{H}_{20}$ )、ノーマルノナシラン ( $n\text{-Si}_9\text{H}_{22}$ )、

$\text{Si}$ ,  $\text{H}_n$ ) などが挙げられ、上記のものの異性体も含まれる。

【0043】また、一般式  $\text{Si}_m\text{H}_n$  で表わされるものとしては、シクロテトラシラン ( $\text{Si}_4\text{H}_8$ )、シクロペンタシラン ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ )、シクロヘキサシラン ( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ )、シクロヘプタシラン ( $\text{Si}_7\text{H}_{14}$ ) などが挙げられ、上記のものの異性体も含まれる。さらに、以

#### 水素化珪素の沸点

	$\text{SiH}_4$	$\text{Si}_2\text{H}_6$	$\text{Si}_3\text{H}_8$	$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-Si}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-Si}_7\text{H}_{16}$
沸点 (°C)	-111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

【0045】なお、使用する液体中には、モノシラン ( $\text{SiH}_3$ ) およびジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_5$ ) を含有しても構わない。ただし、上記各実施例の液体状の水素化珪素は、常温で蒸気圧が大気圧以下であることが取扱い上好ましい。また以上に挙げた水素化珪素は、水素化珪素を可溶でかつ反応性のない溶媒に溶解した溶液の状態で塗布液として用いることもできる。上記各実施例においては、塗布する液体状の水素化珪素中には  $m$ ,  $n$  が  $m \geq 5$ ,  $n \geq 4$  なる整数であるような  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$  が含まれていることが必要である。上記したものうち、トリシラン、テトラシランは、塗布液成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的高く、また分解温度も比較的高いため、上記各実施例の目的を達成する際に困難を生じる場合があるからである。

【0046】また  $m$ ,  $n$  が  $m \geq 5$ ,  $n \geq 4$  なる整数であるような  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$  の含有量は、好ましくは 0.5% 以上であり、より好ましくは 2% 以上である。0.5% 未満の場合には、塗布液成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的高く、また分解温度も比較的高いため、上記各実施例の目的を達成する際に困難を生じる場合があるからである。また電気特性のより優れたシリコン薄膜を得るためにも、 $m$ ,  $n$  が  $m \geq 5$ ,  $n \geq 4$  なる整数であるような  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$  がより多く含まれていることが好ましく、また昇温熱履歴を経させる過程においてシリコン薄膜形成前に  $m$ ,  $n$  の値の小さい水素化珪素類を減少せしめることが好ましい。

【0047】次に、上記各実施例内の各工程についてさらに詳細に説明する。上記各実施例では、一般に行われている CVD 法のようにガス状の水素化珪素を供給するのではなく、液体状の水素化珪素を基板に塗布した後、昇温し、昇温熱履歴を経させることによりシリコン薄膜を形成させる。まず、液塗布室 101、201、301、401 におけるシリコン薄膜形成工程において、最初に基板上に液体状の水素化珪素を薄膜状に塗布する。

上に挙げた一般式  $\text{Si}_m\text{H}_n$ 、あるいは  $\text{Si}_m\text{H}_n$  で表されるもの（ただし、 $m$ ,  $n$  は  $m \geq 3$ ,  $n \geq 4$  であるような整数）を混合したような混合物も含まれる。以上に挙げた水素化珪素のうち代表的なものの沸点を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

塗布の方法として、上記各実施例においては「スピンコート法」を採用しているが、これには限定されず、液体状水素化珪素中に基板を浸漬した後に基板を引き上げることにより塗布を行う「ディップコート法」、あるいは、液体状水素化珪素を霧状にして基板上に噴霧することにより塗布を行う「スプレー法」等の一般的塗布方法を用いてもかまわない。

【0048】また、水素化珪素液の塗布は、一般には基板の温度が室温以上の温度で行われる。基板の温度が室温であるとは、基板に加熱あるいは冷却を加えない状態の基板の温度をいう。室温より低い温度では、上記の  $m$ ,  $n$  の数によって  $m$ ,  $n$  の値が大きいつきに凝固する場合があり、また  $m$ ,  $n$  の値が小さいときに冷却装置がさらに必要となる、等の問題点が生じる場合があるからである。また室温以上であっても、 $m$ ,  $n$  の値が大きいつきに凝固する場合があるが、この場合は、用いる水素化珪素液の凝固温度より高い温度に基板を加熱して塗布を行えばよい。また水素化珪素液塗布は、シリコン薄膜形成室中で行なうか、あるいは上記実施例で示したようなシリコン薄膜形成室外で不活性ガス雰囲気中に行なう、その後シリコン薄膜形成室中に搬送する形式のいずれでもよい。また、上記各実施例のようなスピンコート法を用いる場合のスピナーの回転数は、形成する薄膜の厚み、塗布液組成により決まるが一般には 100 ~ 1000 0 r. p. m. (回転数/秒)、好ましくは 200 ~ 6000 r. p. m. が用いられる。

【0049】シリコン薄膜を形成する際の、昇温過程における到達温度は、使用する水素化珪素の種類とその蒸気圧によって異なる。上記各実施例において得られるシリコン薄膜は  $a\text{-Si}$  膜あるいは  $\text{poly-Si}$  膜であるが、一般に到達温度が約 550℃ 未満の温度では  $a\text{-Si}$  膜が得られ、到達温度が約 550℃ 以上の温度では  $\text{poly-Si}$  膜が得られる。 $a\text{-Si}$  膜を得たい場合は、好ましくは 200℃ ~ 550℃、より好ましくは 200 50℃ ~ 500℃ を到達温度とする。到達温度が 200



て未満の場合は、水素化珪素の分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン薄膜を形成できない場合があるからである。上記各実施例の特徴の一つは、分解反応が塗布膜内で行なわれる点が挙げられるが、ここで言う塗布膜内とは、塗布された液体状の膜の内部及び表面とその数分子層内での近傍を称する。また昇温過程における加熱方法は所定の温度が得られればいかなる方法でも構わないが、一般には上記各実施例のように基板台ヒーター加熱あるいは赤外線ランプ加熱等の方法が用いられる。

【0050】なおpoly-Si膜を得たい場合は、上記各実施例で得られるa-Si膜をさらに約550℃以上の温度で加熱する方法、あるいはa-Si膜をエキシマーレーザー等の高エネルギー光で処理する方法、等によってもpoly-Si膜を得ることは可能である。上記第1実施例では、熱分解によりTFT材料としての特性をもつシリコン薄膜が形成できるが、上記第2実施例ないし第4実施例のように、液体状の水素化珪素を熱分解させる際に原子状の水素を基板上に導入することにより、さらに優れたTFT材料としての特性をもつシリコン薄膜を得ることができる。化学的に活性な原子状の水素は、液体状の水素化珪素が熱分解してシリコン薄膜が形成される際に、形成途中の膜中の珪素原子と水素原子との結合、あるいは珪素原子と珪素原子との結合と反応し、熱分解のみの場合と比較してさらに優れたTFT材料としての特性をもったシリコン薄膜を形成することが水素化珪素の組成

できる。

【0051】上記第2実施例ないし第4実施例において、基板上に塗布した液体状の水素化珪素と反応させる原子状の水素は次のようにして発生させて基板上に導入する。すなわち例えば水素(H<sub>2</sub>)ガスをマイクロ波等の高周波放電により得るか、あるいは、水素ガスに紫外線等の高エネルギー線を照射することにより得るか、あるいは水素ガスと、タングステン等の金属を加熱した表面との接触により得る等の方法があげられる。

10 【0052】またシリコン薄膜を形成する際のシリコン薄膜形成室内の圧力は、原子状の水素を基板上に導入しない第1実施例の場合は、いかなる圧力をも用いることができるが、常圧ないし0.1気圧程度の微加圧が装置設計上および操作上好ましい。また原子状の水素を基板上に導入する第2実施例ないし第4実施例の場合は、原子状の水素が基板上に導入されればいかなる圧力でも構わないが、原子状の水素の寿命の関係から好ましくは0.001~760 Torr (mmHg)、より好ましくは0.1~50 Torrを採用することが望ましい。

20 以下に、上記第1実施例ないし第4実施例の装置および方法を用いてシリコン薄膜を形成した実験例を示す。下記実験例において使用した液体状の水素化珪素の組成を表2に示す。

【0053】

【表2】

No.	組 成 (重量%)						
	モノ シラン	ジ シラン	トリ シラン	テトラ シラン	ペンタ シラン	ヘキサ シラン	ヘプタ シラン以上
1	0	0	35	45	8	3	9
2	1	14	40	30	10	5	0
3	0	0	0	0	5	90	5
4	0	5	60	35	0	0	0

【0054】下記実験例1~13において得られたTFTに関して次の特性の測定を行なった。その結果を表3に示す。

①電子移動度 (cm<sup>2</sup> / volt · 秒)

②オン電流 (ドレイン電圧: 5 V、ゲート電圧: 20 V におけるドレイン電流 (A))

③オフ電流 (ドレイン電圧: 5 V、ゲート電圧: 0 V におけるドレイン電流 (A))

④オン電流保持率 (オンの状態②を20時間保持した後のオン電流/オン直後のオン電流)

【0055】

【表3】

## T F T のシリコン膜形成条件と T F T 特性

実験例	水素化 珪素No.	到達温度 (℃)	原子状 水素 生成方法	電子 移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	オン 電流 (A)	オフ 電流 (A)	オン 電流 保持率
1	1	450	無し	0.6	8x10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.90
2	2	450	無し	0.5	8x10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.88
3	3	450	無し	0.7	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.92
4	1	350	無し	0.4	5x10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.84
5	1	500	無し	0.4	6x10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.84
6	1	700	無し	38	4x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-10</sup>	0.95
7	1	450	無し	0.6	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-12</sup>	0.90
8	1	300	マイクロ 波放電	1.2	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.92
9	2	300	マイクロ 波放電	1.0	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.90
10	3	300	マイクロ 波放電	1.5	2x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.95
11	1	300	紫外線 照射	1.1	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.92
12	1	300	加熱金属 接触	1.0	1x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-13</sup>	0.90
13	1	700	マイクロ 波放電	73	5x10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-10</sup>	0.96

## 【0056】(1) 実験例 1

液体状の水素化珪素として表 2 の No. 1 の組成のものを、実験装置として上記図 1 に示す第 1 実施例の装置を使用した。基板 105 として 100 nm (ナノメートル) の熱酸化膜を形成したシリコン単結晶 n 型ウエハを用い、まず液塗布室 101 中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基板 105 上に水素化珪素液 No. 1 を水素化珪素液量計 107 M で計量しながら 0.2 cc 滴下し、スピナー 104 にて 500 r. p. m. で 3 秒間回転し、その後 2000 r. p. m. で 10 秒間回転し

塗布膜を形成した。  
【0057】次に、ヘリウムで置換されたシリコン薄膜形成室 102 内の基板台 106 の上に基板 105 を搬送設置する。次に不活性ガス流量計 110 M によりヘリウムガスにて圧力を常圧に調整した後、ヘリウムガスを 200 cc/分 で流しながら、基板台 106 の温度を室温から 450℃ まで昇温した後 30 分間保持し、基板 105 上にシリコン薄膜を形成させた。その後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板 105 を取り出した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄

膜が形成された。次に A1 蒸着によりソース電極 45 およびドレイン電極 46 を形成し、図 8 の型の T F T を作成した。この時のチャネル長は 100 μm (マイクロメートル)、チャネル幅は 200 μm とした。

## 【0058】(2) 実験例 2

液体状の水素化珪素として表 2 の No. 2 の組成のものを、用いたほかは実験例 1 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

## 【0059】(3) 実験例 3

液体状の水素化珪素として表 2 の No. 3 の組成のものを、用いたほかは実験例 1 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

## 【0060】(4) 実験例 4

昇温過程における到達温度を 350℃ としたことのほかは実験例 1 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

## 【0061】(5) 実験例 5

昇温過程における到達温度を 500℃ としたことのほか

は実験例 1 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

#### 【 0 0 6 2 】 ( 6 ) 実験例 6

実験例 1 と同じ条件にして基板 1 0 5 上にシリコン薄膜を形成させた後、保持温度の 4 5 0 ° C からさらに 7 0 0 ° C まで昇温し、7 0 0 ° C で 6 0 分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板 1 0 5 を取り出した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。次に実験例 1 と同じ条件にして電極を形成し T F T を作成した。

#### 【 0 0 6 3 】 ( 7 ) 実験例 7

絶縁基板 1 1 としてコーニング 7 0 5 9 ガラスを用い、その上にゲート電極 1 2 として C r をスパッタリングにより堆積させ、ゲート絶縁膜 1 3 として窒化シリコン薄膜を S i H<sub>4</sub> と N H<sub>3</sub> のプラズマ C V D 法により堆積させたものを基板 1 0 5 として用いた他は、実験例 1 と同じにしてシリコン薄膜を形成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。基板 1 0 5 を取り出した後 n - a - S i を S i H<sub>4</sub> と P H<sub>3</sub> のプラズマ C V D 法により堆積させた後、A l 蒸着し、次にフォトリソグラフィによりソース電極 1 5 およびドレイン電極 1 6 を形成し図 5 の型の T F T を形成した。この時のチャンネル長は 1 0 μ m、チャンネル幅は 5 0 μ m とした。

#### 【 0 0 6 4 】 ( 8 ) 実験例 8

液体状の水素化珪素として表 2 の N o . 1 の組成のものを用い、実験装置として図 2 に示す第 2 実施例の装置を使用した。基板 2 0 5 として 1 0 0 n m の熱酸化膜を形成したシリコン単結晶 n 型ウエハーを用い、まず液塗布室 2 0 1 中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基板 2 0 5 上に水素化珪素液 N o . 1 を水素化珪素液量計 2 0 7 より 0 . 2 c c 滴下しスピナー 2 0 4 にて 5 0 0 r . p . m . で 3 秒間回転し、その後 2 0 0 0 r . p . m . で 1 0 秒間回転し塗布膜を形成した。

【 0 0 6 5 】 次にヘリウムで置換されたシリコン薄膜形成室 2 0 2 内の基板台 2 0 6 の上に基板 2 0 5 を搬送設置する。次に水素ガス流量計 2 1 2 M より計量しながら水素ガスを 1 0 0 c c / 分で流し排気パイプ 2 1 1 等により圧力を 1 T o r r に調整した後、マイクロ波発生装置 2 1 4 より放電電力 1 0 0 W ( 2 . 4 5 G H z ) にて放電を起こさせ、発生した原子状の水素を基板 2 0 5 上に導入した。次に基板台 2 0 6 の温度を室温から 3 0 0 ° C まで昇温した後 3 0 分間保持し、基板 2 0 5 上にシリコン薄膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま 3 0 0 ° C で 2 0 分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板 2 0 5 を取り出した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。次に A l 蒸着によりソース電極 4 5 およびドレイン電極 4 6 を形成し図 8 の型の T F T を作成した。この時のチャンネル長は 1 0 0 μ m、チャンネル幅は 2 0 0 μ m とした。

#### 【 0 0 6 6 】 ( 9 ) 実験例 9

液体状の水素化珪素として表 2 の N o . 2 の組成のものを用いたほかは実験例 8 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

#### 【 0 0 6 7 】 ( 1 0 ) 実験例 1 0

液体状の水素化珪素として表 2 の N o . 3 の組成のものを用いたほかは実験例 8 と同じ条件にして T F T を作成した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。

#### 【 0 0 6 8 】 ( 1 1 ) 実験例 1 1

液体状の水素化珪素として表 2 の N o . 1 の組成のものを用い、実験装置として図 3 に示す第 3 実施例の装置を使用した。基板 3 0 5 として 1 0 0 n m の熱酸化膜を形成したシリコン単結晶 n 型ウエハーを用い、まず液塗布室 3 0 1 中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基板 3 0 5 上に水素化珪素液 N o . 1 を水素化珪素液量計 3 0 7 M より計量しながら 0 . 2 c c 滴下し、スピナー 3 0 4 にて 5 0 0 r . p . m . で 3 秒間回転し、その後 2 0 0 0 r . p . m . で 1 0 秒間回転し塗布膜を形成した。

【 0 0 6 9 】 次にヘリウムで置換されたシリコン薄膜形成室 3 0 2 内の基板台 3 0 6 の上に基板 3 0 5 を搬送設置する。次にヒーター 3 1 7 により水銀溜 3 1 5 中の水銀 3 1 6 の温度を 7 0 ° C にコントロールした後、水素ガス流量計 3 1 9 M より計量しながら水素ガスを 2 0 0 c c / 分で流し、排気パイプ 3 1 1 等により圧力を 3 T o r r に調整した後、原子状水素生成室 3 1 3 で紫外線ランプ 3 1 2 により紫外線を照射して発生した原子状の水素を基板 3 0 5 上に導入した。次に基板台 3 0 6 の温度を室温から 3 0 0 ° C まで昇温した後 3 0 分間保持し、基板 3 0 5 上にシリコン薄膜を形成させた。照射を止めた後に第 1 水素ガス導入系 3 1 9 等から第 2 水素ガス導入系 3 1 8 等に切り替え、水素ガスを 2 0 0 c c / 分で流したまま 3 0 0 ° C で 2 0 分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板 3 0 5 を取り出した。この結果、T F T 用に十分なシリコン薄膜が形成された。次に A l 蒸着によりソース電極 4 5 およびドレイン電極 4 6 を形成し図 8 の型の T F T を作成した。この時のチャンネル長は 1 0 0 μ m、チャンネル幅は 2 0 0 μ m とした。

#### 【 0 0 7 0 】 ( 1 2 ) 実験例 1 2

液体状の水素化珪素として表 2 の N o . 1 の組成のものを用い、実験装置として図 4 に示す第 4 実施例の装置を使用した。基板 4 0 5 として 1 0 0 n m の熱酸化膜を形成したシリコン単結晶 n 型ウエハーを用い、まず液塗布室 4 0 1 中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基板 4 0 5 上に水素化珪素液 N o . 1 を水素化珪素液量計 4 0 8 M より計量しながら 0 . 2 c c 滴下し、スピナー 4 0 4 にて 5 0 0 r . p . m . で 3 秒間回転し、その後

2000 r. p. m. で10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0071】次にヘリウムで置換されたシリコン薄膜形成室402内の基板台406の上に基板405を搬送設置する。水素ガス流量計412より計量しながら水素ガスを100cc/分で流し、排気パイプ411等により圧力を3 Torrに調整した後、原子状水素生成管413でタングステンコイル414に100V、0.4A通電して発生した原子状の水素を基板405上に導入した。次に基板台406の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基板405上にシリコン薄膜を形成させた。通電を止めた後に水素ガスを200cc/分で流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板405を取り出した。この結果、TF T用に十分なシリコン薄膜が形成された。次にA1蒸着によりソース電極45およびドレイン電極46を形成し図8の型のTF Tを作成した。この時のチャネル長は100μm、チャネル幅は200μmとした。

#### 【0072】(13) 実験例13

実験例8と同じにして基板205上にシリコン薄膜を形成させた後、保持温度の300℃からさらに700℃まで昇温し、700℃で60分間保持した。放電を止めた後に水素ガスを流したまま700℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基板205を取り出した。この結果、TF T用に十分なシリコン薄膜が形成された。次に実験例8と同じ条件にして電極を形成しTF Tを作成した。

#### 【0073】(14) 実験例14

液体状の水素化珪素として表2のNo. 4の組成のものを用いた他は実験例1と同じ条件にして行なったが、TF T用に十分なシリコン薄膜は形成できなかった。以上の各実験例1~13で作成したTF T膜をオージェ分光法によって測定した結果、シリコンの薄膜であることが確認された。また、薄膜X線回折測定により、実験例1~5、及び8~12ではシリコン薄膜としてのa-Si膜であることが、実験例6及び13ではpoly-Si膜であることが確認された。なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではない。上記実施例は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に含まれる。

#### 【0074】

【発明の効果】以上説明したように、上記構成を有する本願の第1の発明によれば、TF Tに用いる基板上にSi、H<sub>2</sub>、あるいはSi、H<sub>2</sub>、(ただし、m、nはm≧5、n≧4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を塗布した後、昇温過程を含む熱履歴を経させ、この熱エネルギーにより塗布膜内で上記水素化珪素を分

解反応させることにより、基板上にTF T材料としての特性を有するシリコン薄膜を形成することができる。

【0075】また、上記構成を有する本願の第2の発明によれば、塗布した液体状の水素化珪素を、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素を基板上に導入することにより、得られるTF Tの特性をさらに優れたものとすることができる。この本願第2の発明の場合においても、原料の水素化珪素の分解は熱エネルギーによって行われ、原子状の水素の導入は得られるシリコン薄膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる他の従来の方法とは本質的に異なる。したがって、TF T製造におけるシリコン薄膜の形成方法として一定温度に加熱保持された基板上への気相からの堆積方法を用いる従来のCVD法等と比較して、容易かつ確実にシリコン薄膜を形成しうる薄膜トランジスタの製造方法を提供することができ、TF Tの製造方法に広く利用できる、という利点がある。

#### 20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例である薄膜トランジスタ製造装置の構成を示すブロック図である。

【図2】本発明の第2実施例である薄膜トランジスタ製造装置の構成を示すブロック図である。

【図3】本発明の第3実施例である薄膜トランジスタ製造装置の構成を示すブロック図である。

【図4】本発明の第4実施例である薄膜トランジスタ製造装置の構成を示すブロック図である。

【図5】図1ないし図5に示す薄膜トランジスタ製造装置により形成される逆スタガー型薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【図6】図1ないし図5に示す薄膜トランジスタ製造装置により形成されるスタガー型薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【図7】図1ないし図5に示す薄膜トランジスタ製造装置により形成されるコプレーナ型薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

【図8】図1ないし図5に示す薄膜トランジスタ製造装置により形成される低抵抗シリコン基板がゲート電極を兼ねた構造の薄膜トランジスタの構成例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

10 逆スタガー型TF T

100 薄膜トランジスタ

101 液塗布室

102 シリコン薄膜形成室

103 搬送路

103G ゲートバルブ

104 スピナー

50 104A 回転軸

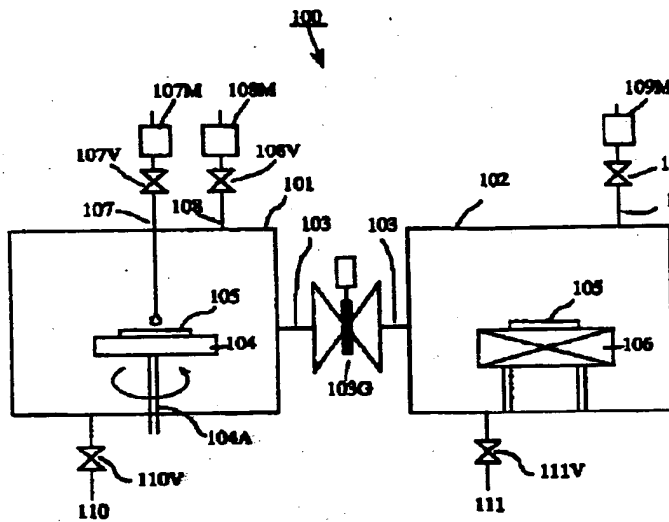
1 0 5 基板  
 1 0 6 基板台  
 1 0 7 水素化珪素液パイプ  
 1 0 7 M 水素化珪素液量計  
 1 0 7 V 水素化珪素液調節バルブ  
 1 0 8 不活性ガスパイプ  
 1 0 8 M 不活性ガス流量計  
 1 0 8 V 不活性ガス調節バルブ  
 1 0 9 不活性ガスパイプ  
 1 0 9 M 不活性ガス流量計  
 1 0 9 V 不活性ガス調節バルブ  
 1 1 絶縁基板  
 1 1 0 排気パイプ  
 1 1 0 V 排気バルブ  
 1 1 1 排気パイプ  
 1 1 1 V 排気バルブ  
 1 2 ゲート電極  
 1 3 ゲート絶縁膜  
 1 4 シリコン薄膜  
 1 5 ソース電極  
 1 6 ドレイン電極  
 2 0 スタガー型 T F T  
 2 0 0 薄膜トランジスタ  
 2 0 1 液塗布室  
 2 0 2 シリコン薄膜形成室  
 2 0 3 搬送路  
 2 0 3 G ゲートバルブ  
 2 0 4 スピナー  
 2 0 4 A 回転軸  
 2 0 5 基板  
 2 0 6 基板台  
 2 0 7 水素化珪素液パイプ  
 2 0 7 M 水素化珪素液量計  
 2 0 7 V 水素化珪素液調節バルブ  
 2 0 8 不活性ガスパイプ  
 2 0 8 M 不活性ガス流量計  
 2 0 8 V 不活性ガス調節バルブ  
 2 0 9 不活性ガスパイプ  
 2 0 9 M 不活性ガス流量計  
 2 0 9 V 不活性ガス調節バルブ  
 2 1 絶縁基板  
 2 1 0 排気パイプ  
 2 1 0 V 排気バルブ  
 2 1 1 排気パイプ  
 2 1 1 V 排気バルブ  
 2 1 2 水素ガスパイプ  
 2 1 2 M 水素ガス流量計  
 2 1 2 V 水素ガス調節バルブ  
 2 1 3 原子状水素生成管  
 2 1 4 マイクロ波発生装置

2 2 ゲート電極  
 2 3 ゲート絶縁膜  
 2 4 シリコン薄膜  
 2 5 ソース電極  
 2 6 ドレイン電極  
 3 0 コプレーナー型 T F T  
 3 0 0 薄膜トランジスタ  
 3 0 1 液塗布室  
 3 0 2 シリコン薄膜形成室  
 10 3 0 3 搬送路  
 3 0 3 G ゲートバルブ  
 3 0 4 スピナー  
 3 0 4 A 回転軸  
 3 0 5 基板  
 3 0 6 基板台  
 3 0 7 水素化珪素液パイプ  
 3 0 7 M 水素化珪素液量計  
 3 0 7 V 水素化珪素液調節バルブ  
 3 0 8 不活性ガスパイプ  
 20 3 0 8 M 不活性ガス流量計  
 3 0 8 V 不活性ガス調節バルブ  
 3 0 9 不活性ガスパイプ  
 3 0 9 M 不活性ガス流量計  
 3 0 9 V 不活性ガス調節バルブ  
 3 1 絶縁基板  
 3 1 0 排気パイプ  
 3 1 0 V 排気バルブ  
 3 1 1 排気パイプ  
 3 1 1 V 排気バルブ  
 30 3 1 2 紫外線ランプ  
 3 1 3 原子状水素生成室  
 3 1 4 合成石英板  
 3 1 5 水銀溜  
 3 1 6 水銀  
 3 1 7 ヒーター  
 3 1 8 第 2 水素ガスパイプ  
 3 1 8 M 第 2 水素ガス流量計  
 3 1 8 V 第 2 水素調節バルブ  
 3 1 9 第 1 水素ガスパイプ  
 40 3 1 9 M 第 1 水素ガス流量計  
 3 1 9 V 第 1 水素調節バルブ  
 3 2 ゲート電極  
 3 2 0 第 1 水素ガスパイプ  
 3 2 0 V 第 1 水素調節バルブ  
 3 3 ゲート絶縁膜  
 3 4 シリコン薄膜  
 3 5 ソース電極  
 3 6 ドレイン電極  
 3 7 ソース膜  
 50 3 8 ドレイン膜

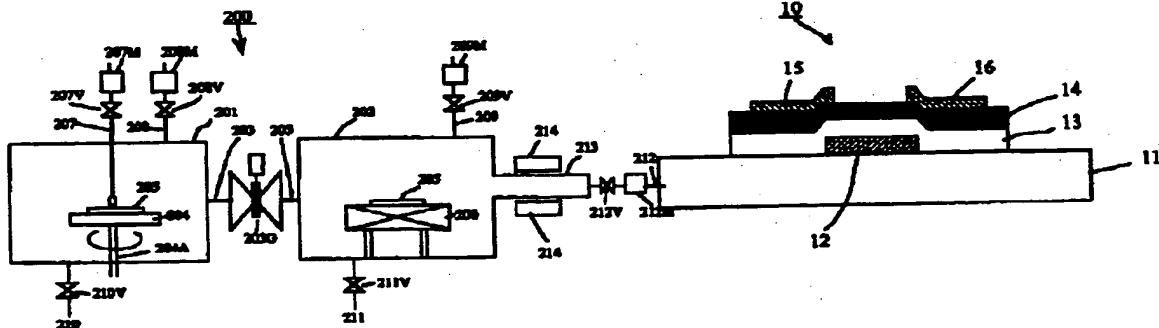
25

- 40 低抵抗シリコン基板がゲート電極を兼ねた構造の TFT  
 400 薄膜トランジスタ  
 401 液塗布室  
 402 シリコン薄膜形成室  
 403 搬送路  
 403G ゲートバルブ  
 404 スピナー  
 404A 回転軸  
 405 基板  
 406 基板台  
 407 水素化珪素液パイプ  
 407M 水素化珪素液量計  
 407V 水素化珪素液調節バルブ  
 408 不活性ガスパイプ  
 408M 不活性ガス流量計  
 408V 不活性ガス調節バルブ

【図 1】



【図 2】

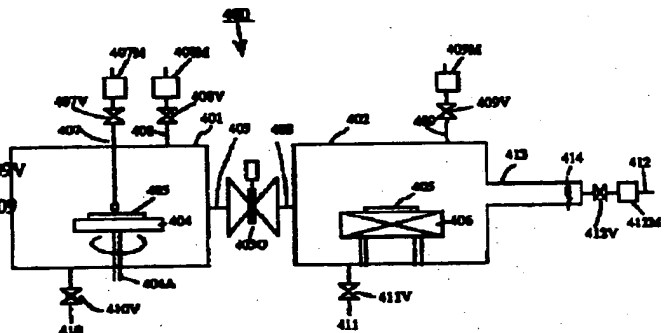


【図 5】

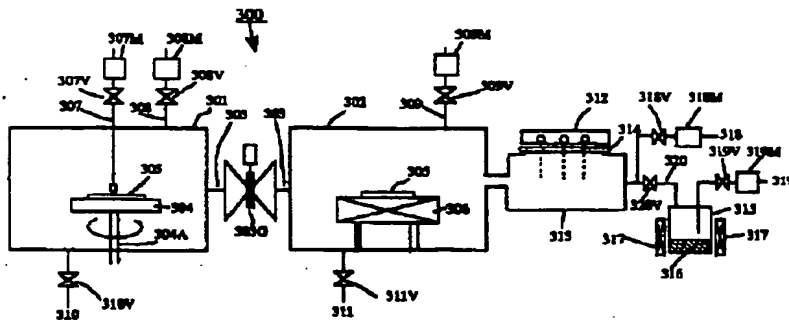
26

- 409 不活性ガスパイプ  
 409M 不活性ガス流量計  
 409V 不活性ガス調節バルブ  
 410 排気パイプ  
 410V 排気バルブ  
 411 排気パイプ  
 411V 排気バルブ  
 412 水素ガスパイプ  
 412M 水素ガス流量計  
 412V 水素ガス調節バルブ  
 413 原子状水素生成管  
 414 タングステンフィラメント  
 42 絶縁基板兼ゲート電極  
 43 ゲート絶縁膜  
 44 シリコン薄膜  
 45 ソース電極  
 46 ドレイン電極

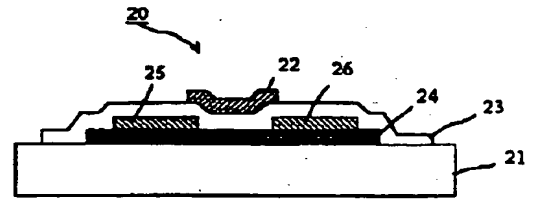
【図 4】



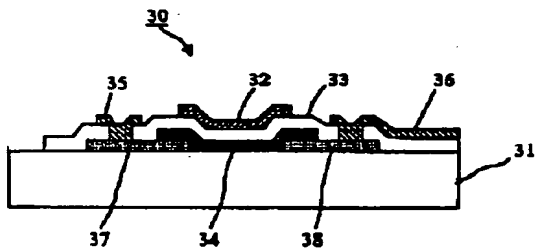
【図 3】



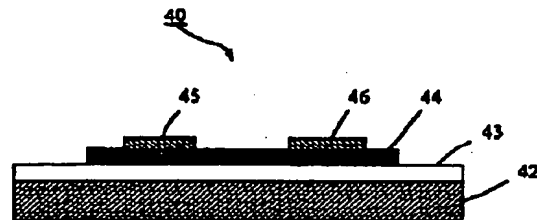
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

G02F 1/136

H01L 21/205

識別記号

500

庁内整理番号

9056-4M

F I

H01L 29/78

技術表示箇所

618 A

(72) 発明者 川崎 計二

神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和

電工株式会社化学品研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**